

粉煤灰的综合利用现状及存在问题浅析

张金山,李彦鑫,曹永丹

(内蒙古科技大学矿业研究院,内蒙古煤炭安全开采与利用工程技术研究中心,
内蒙古自治区固体废弃物资源综合利用工程技术研究中心,内蒙古 包头 014010)

摘要:粉煤灰作为一种固体工业废弃物,由于每年的产生量巨大,因此实现对其综合利用,变废为宝是当今的发展趋势。本文通过对粉煤灰在建筑材料、精细利用、农业和环境保护等领域的应用现状进行阐述,对其利用过程中所产生的问题进行浅析,并给出相应合理的建议,最后对粉煤灰资源在未来的应用做出展望。

关键词:粉煤灰;综合利用;循环经济;环境保护

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.005

中图分类号:TD989;TQ536 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)05-0022-05

粉煤灰是经电厂锅炉对煤粉燃烧后所产生的固体颗粒,是一种有着潜在价值的人工火山灰^[1],它的直接长期堆放不仅会占用大量的土地,而且还会破坏土壤的酸碱平衡,影响到动、植物的生存空间,它的大量产生给环境造成了巨大的压力。目前对粉煤灰的处理主要有建立贮灰场储灰和粉煤灰的综合利用,在一些工业城市中,例如内蒙古自治区包头市,出现了贮灰场包围城市的局面,遇到刮风天就会造成扬尘,已严重的影响到了人们的生产生活,对人们的身体健康构成威胁。国外早已对粉煤灰的利用进行了大量的研究,其中法国对粉煤灰的利用率高达75%,德国的利用率为65%^[2],而我国的利用率相对较低,且产生的附加值也较差,因此加强对粉煤灰的综合利用迫在眉睫。本文对面临的问题而提出一些建议,自主研发对粉煤灰利用的高新技术,加快对粉煤灰高水准利用的步伐。

1 粉煤灰的综合利用现状

1.1 粉煤灰在建材领域应用

我国对粉煤灰的综合利用起步较晚,最早主要是在建材方面的利用。根据粉煤灰的物理结构及化学组成特点,粉煤灰被广泛地运用于工程回填、路基混凝土、配制不同比例的水泥,砂浆,和各种砌块等的建材材料中。根据国标对混凝土不同强度的要

求,都可参用不同级别的粉煤灰做水泥替代品,可以改善混凝土的一些性质,如后期强度,干燥收缩性和硬化水平等^[3-5]。在大体积混凝土中,为了减小水泥水化热反应对筑体的影响,在原料级配合合理的情况下参入尽可能多的粉煤灰,如在大坝建设工程中参入了大量的高级别粉煤灰,不仅可取代大量水泥降低成本,又提高了大坝的抗渗性和后期强度。粉煤灰砌块如蒸压粉煤灰砖,具有轻质、强度高、保温又环保等特点,被广泛用于各个行业,加快了粘土砖走出建材市场的步伐。新型粉煤灰建材将会成为建材行业的一大热点。

1.2 粉煤灰的精细利用

(1)回收炭和铁资源

煤炭以不同的形式在不同型号的锅炉里燃烧,因烧失量的不同而产生的粉煤灰在色泽上也有较大差异。烧失量较大的粉煤灰因其中含碳量较高颜色上会呈现出黑灰色或甚至是黑色,因此要进行脱碳处理。太原钢铁集团^[6]产生的粉煤灰因烧失量较大、灰质较差,于是其通过水力储灰,建立大型浮选车间以:粉煤灰原料→磁选机→浮选机→真空脱水→优质粉煤灰→建筑材料的工艺流程,既回收了煤炭资源也回收了含铁金属矿物,最后得到优质粉煤灰并应用到建材市场制造粉煤灰墙体砖,从而形成了一条具有良好效益的产业链。

收稿日期:2016-04-28

基金项目:内蒙古重大科技攻关项目(20120321);包头市重大科技发展项目(2013Z1016)

作者简介:张金山(1959-),男,教授,常年主要从事粉煤灰、麦糠灰等废料的综合利用研究。

通讯作者:李彦鑫(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为矿藏资源综合利用。

(2) 对有用物质的利用

对粉煤灰中有用物质的利用主要是提炼硅铝基合金和分选空心玻璃微珠。在提炼合金时,将粉煤灰中的硅、铝、铁等氧化物经高温脱氧,在特定条件下加入某种还原剂冶炼而成多元金属合金。谢克强^[7]等人通过大量研究调查发现,使用热矿炉法来制取各种牌号的硅铝基合金具有低成本、低耗能等优点,故此法具有一定的发展前景。粉煤灰中含有大量的玻璃微珠,主要的化学成分为硅、铝、铁氧化物,具有空心粒小、隔热隔音、耐酸耐碱、强度高,绝缘性好^[8]等多种优异特性,经分选的空心玻璃微珠在高级喷涂材料和防火材料中作为填充料和石油精炼过程中做裂化催化剂表现出良好效果,可以说空心微珠以一种多功能材料在化工制造和军事工业中得到了广泛的应用。

(3) 提取氧化铝

我国是产铝大国,但我国的铝土矿资源有限,为了满足市场的需求还需大量的从国外进口铝土资源。据调查显示,粉煤灰因质量、地域差别,其中氧化铝的含量在 17% ~ 50% 之间变动。从粉煤灰中提取铝资源既提升了对粉煤灰的精细利用水平,也大大丰富了我国获取铝资源的途径。从粉煤灰中提取氧化铝常用的方法有碱法烧结、酸浸法和酸碱混合法。神华集团自 2004 年开始联合多家科研院校研发了世界首创的“一步酸溶法”^[9],此法通过循环流化床粉煤灰酸法提取氧化铝,具有省时省料,产生的固废又可用于作为白炭黑等物质原料,整个工艺流程无二次污染物的产生等优点,但因其设备投入资金过大难以实现产业化生产。于 2014 年,内蒙古大唐国际托克托发电公司应用“预脱硅-碱石灰烧结法”^[10-11]工艺从高铝粉煤灰中提取氧化铝示范项目达产且运行平稳,标志着我国实现了高铝粉煤灰提铝技术的产业化。

(4) 制纸

将粉煤灰应用到造纸工业中既可减少传统造纸工艺对植被的消耗,又为粉煤灰的综合利用开辟了新途径。Sumio Horiuchi 等^[12]研究使用细小级粉煤灰作为造纸的填料,发现随着粉煤灰的不断加入可明显的提高纸张的不透光性,且其机械强度高于高岭土做填料的纸张强度。但因粉煤灰作填料的纸张白度低这一缺点,其主要应用在要求较低的纸种中。此外,通过粉煤灰可制成粉煤灰纤维(一种新型无机材料),通过对其进一步处理与植物纤维混合可制特种纸,具有防火、防腐、防蛀、耐高温等优点^[13],

在未来市场中有很大的应用前景。

(5) 分子筛的制备以及在橡胶补强填料的应用

分子筛是一种具有较高吸附能力和较强的热稳定性的硅铝酸盐化合物,因其具有均匀的微孔结构,可将不同粒径、不同沸点、不同极性程度和饱和程度的分子“筛分”。以粉煤灰为原料通过水热合成法、水热转化及离子交换等方法制取各种分子筛。此外,通过偶联剂等高分子试剂对粉煤灰表面进行改性后可应用做橡胶等复合材料补强填料。乔铁虎等人^[14]通过偶联剂对粒度为 10.88 μm 的粉煤灰进行改性,然后发现以 30% 的改性粉煤灰代替中槽炭黑制得的橡胶接近原料为纯中槽炭黑橡胶的性能,且具有密度小、弹性强、表面光滑、永久变形小等优点,同时许多性能优于白炭黑、炭黑做橡胶补强填料的性能。因此用粉煤灰做橡胶补强填料具有良好的经济社会效益,为粉煤灰高水平的综合利用和橡胶的工业化生产提供了新思路。

(6) 粉煤灰在制造泡沫玻璃的应用

泡沫玻璃是一种新型的防潮、防腐、防火、无毒的无机非金属玻璃材料,因为其长期使用不劣化而被广泛应用到建筑和装饰材料中。国内的许多学者将粉煤灰参入到泡沫玻璃的配合料中,再向坯体中加入发泡剂,在一定条件下制成具有气孔结构的轻质玻璃体。粉煤灰泡沫玻璃具有导热系数低、密度小、不易风化和老化、高强度、吸声、防潮等特点,可做防水、保温、隔热、隔音材料,以及混凝土骨料和填充材料等^[15-18]。张源源等^[19]通过试验确定较佳制备粉煤灰泡沫玻璃的工艺配比参数见表 1。

表 1 粉煤灰泡沫玻璃工艺配比参数

Table 1 Fly ash foam glass ratio parameters

类别	粉煤灰	碎玻璃	黏土	发泡剂	稳定剂	助溶剂
参量/%	37	58	5	7.5 (碳酸钠)	2.5 (碳粉)	1.5 1.5

在该试验中发现,随着黏土的参量增大,有效的减小了泡沫玻璃的密度并增大了他的抗压强度,使得粉煤灰泡沫玻璃得到更加广泛的应用。

1.3 粉煤灰在农业方面的应用

在国内外,粉煤灰不仅在工业上得到了利用,其在农业上的利用也表现出了显著成效。因为粉煤灰自身所具有的多孔、轻质、粒度细等物理特性,将它加入土壤中,便可以改善土壤质地以及土壤结构,从而大大增加了土壤的蓄水能力和透光性能。同时,粉煤灰中含有适量的镁、钙、钾、磷等元素以及少量

的铜、硼、锌、锰等微量元素,提高了土壤的肥力从而促进植物的生长。研究发现^[20-21],经过粉煤灰处理的玉米农田中,玉米根系的总干重增加,叶面积系数增加了 35.4%,向辣椒的无土栽培液中加入粉煤灰可促使辣椒发苗早,且根系发达茎秆粗壮,结的果实色红块大,产量提高。因为粉煤灰中含有 Si、Al、Fe 等元素及 Cu、Mo、Mn 等微量元素,向其中加入一些其他的植物生长所需成分便可制成各种的农用化肥,例如利用粉煤灰所生产的硅肥、复合肥以及粉煤灰磁化肥^[22]。因此粉煤灰在农业上的应用具有用量大、效果显著、初期投入少等优点,为今后的粉煤灰的综合利用又提供了一大亮点。

1.4 粉煤灰在环境保护方面的应用

由于粉煤灰是燃煤电厂经过对煤炭燃烧后所排放出的固体废弃物,与此同时,在煤的燃烧过程中亦伴有像 SO₂ 等大量的有毒、有害气体的排出,导致酸雨的产生并严重污染了空气,因此对脱硫剂的研究具有重要的意义。烟气脱硫技术主要有干法脱硫、湿法脱硫和半干法脱硫^[23-24],而湿法脱硫在工业脱硫装置中占据主导地位。根据粉煤灰自身的物化特性,与熟石灰和活性物质按一定的配比制得高活性新型吸收剂,对脱硫后的废料作为石膏原料再次利用,既满足了环保要求又使得废弃资源得到有价值的利用,从而使燃煤工业生产达到了良性循环。赵毅等^[25]人通过此法制备的脱硫剂,通过干法管道喷射的方式对烟气脱硫脱氮,脱硫率可达 84% 左右,脱氮率为 40% 左右,且在钙硫比为 1.25 时脱硫率可达 90% 左右,此法具有制备周期短,降低了制备温度,提高了钙的利用率,为吸收剂工业化提供了动力。此外,因粉煤灰具有多孔性和比表面积大的物理特性,故粉煤灰具有较强的吸附特性,很多文献^[26-27]报导了它在废水处理中的应用。因粉煤灰自身的吸附容量不高,一些研究者开始通过对其改性(通常方法有热改性、酸碱盐改性及表面活性剂改性),破坏其表面致密的保护层和玻璃质结构,增加活性位点^[28]的数目,增大自身的孔隙率和比表面积,加强自身与溶液中的离子交换能力,从而提升其表面的物理化学活性,增加粉煤灰的吸附能力。经改性后的粉煤灰应用于脱色、造纸废水处理、含金属离子的废水处理含有机质和无机质的废水处理中,并取得了较好的效果。彭荣华等^[29]通过向粉煤灰中加入一定量的氯化钠和硫铁矿烧渣混合物,在

90℃ 下通过硫酸废液搅拌,最后在 300℃ 的温度下通风焙制的改性粉煤灰,将改性后的粉煤灰应用到电镀废水中,发现对 Cr⁶⁺ 的去除率达 98.6%,Cd²⁺ 的去除率高达 99.3%,Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 等离子的去除率均在 97% 以上,达到了国家的排放标准。但是,这些研究大多数处于实验室研究阶段,因此,通过以废制废达到资源的可持续利用还需有很长的路要走。

2 我国粉煤灰利用存在问题浅析

加快粉煤灰的综合利用应用,并延生煤炭生产链,是煤炭企业实现对矿产固体废弃物资源综合利用及发展循环经济的必然选择。但在利用的同时,我们也要及时发现并重视存在的问题,并积极的采取措施进行完善。

2.1 区域发展不平衡

我国对粉煤灰的利用起步较晚,总体利用处于中低水平。由于在我国不同地区存在着经济、文化、地域、技术水平等的差异导致对粉煤灰的利用存在较大差异。在发达、较发达的城市对粉煤灰的利用向高层次发展,如粉煤灰利用在研发新型建材材料、石油催化剂参料和军事工业中等。而在偏远地区由于人们的认识和技术水平的局限等原因往往将高品质的粉煤灰直接用于道路回填或堆置,从而造成资源的浪费和环境污染。因此,建议建立专门的粉煤灰通道和网上平台,让粉煤灰资源得到充分利用,使得粉煤灰从偏远地区“走出去”,经济“带回来”。

2.2 低品质粉煤灰的综合利用效率差

根据国家标准《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》(GB/T 1596-2005)将粉煤灰分为三个级别,而我国燃煤电厂产生的粉煤灰能够达到 I、II 级别的非常少,往往产生的都是较低品质粉煤灰。为提高低品质粉煤灰的级别,对其进行脱碳、研磨等处理,增加了生产成本和延长了生产周期,严重的阻碍了对粉煤灰资源综合利用的步伐。国内的部分学者开始对低品质粉煤灰进行了大量研究,通过合理的配比设计和品质指标研究,可将低品质粉煤灰用于结构混凝土中^[30]。因此,重视并加快对低品质粉煤灰的利用水平是发挥好粉煤灰资源的经济、环保、节能优势的必由之路。

2.3 利用技术有待提高

我国是燃煤大国,每年粉煤灰的排量在以近 1 亿 t 的数量增加,据预测到 2020 年我国的粉煤灰排

放量会达到近9亿t^[31],而我国对粉煤灰的利用水平总体较为低下,主要集中在回填工程和建材材料中,对高端水平的研究仍处于实验室研究阶段,要达到产业化生产还有很长的路要走。因此,提高对粉煤灰资源的综合利用水平刻不容缓。建议积极借鉴国外研究经验,与外企共同合作研发新的项目,我们提供粉煤灰原料,学习他们先进的技术,提高自身的创新能力,使粉煤灰的利用走向高端化。

2.4 立足实际制定相关优惠政策

我国已对粉煤灰的处理与利用建立了相关的法律法规,但内容较为原则不能够与地方的实情很好的结合。当面临对煤炭市场需求较为萎缩时,对于一些生产效益及煤炭质量较差的煤矿,吨煤生产成本较大,资金短缺问题较为突出,相关燃煤电厂产生的低品质粉煤灰难以处理,严重影响到了对粉煤灰资源的综合利用项目的发展。因此,建议根据当地实情,相关政府部门建立对粉煤灰利用的优惠政策,对企业进行酌情补贴,拓宽其销灰渠道,通过鼓励对利废企业区别的减免部分税收,达到资源与经济的可持续发展。

3 结 论

我国经济进入高速发展,对资源的需求也在与日俱增,所以对粉煤灰资源进行精细化、高端化、高附加值的综合利用,变废为宝,是今后粉煤灰市场的主攻方向,是发展循环经济和实现可持续发展战略的必由之路。为此,粉煤灰的综合利用具有广阔的前景。

参考文献:

- [1] Lindon K. A. Sear. Properties and Use of Fly Ash--A Valuable Industrial By-Product, United Kingdom Quality Ash Association, 2001, 64-65.
- [2] 鲁晓勇, 朱小燕. 粉煤灰综合利用的现状与前景展望[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2005, 24(2): 295-298.
- [3] Cengiz Duran Atis. Heat evolution of high-volume fly ash concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(5): 751-756.
- [4] Cengiz Duran Atis. High volume fly ash abrasion resistant concrete[J]. J. Mater. Civ. Eng. 2002, 14(3): 274-277.
- [5] Cengiz Duran Atis, O. N. Celik. Relation between abrasion resistance and flexural strength of high volume fly ash concrete[J]. Mater Struct. 2002, 35(248): 257-260.
- [6] 孙晓霞. 蒸压粉煤灰砖走进新时代[J]. 新材料产业, 2010(9): 79-82.
- [7] 谢克强, 刘自良, 马文会. 粉煤灰制备铝硅基合金的研究进展[J]. 昆明理工大学学报, 2015, 40(6): 2-3.
- [8] 边炳鑫, 赵凤林, 王振国. 粉煤灰空心微珠的分选及综合利用的研究[J]. 中国矿业大学学报, 1993, 22(2): 21-22.
- [9] 杨磊, 池君洲, 王永旺, 等. 粉煤灰提取氧化铝的综合利用[J]. 洁净煤技术. 2014, 20(4): 113-115.
- [10] 杨静, 蒋周青, 马鸿文, 等. 中国铝资源与高铝粉煤灰提取氧化铝研究进展[J]. 地学前缘. 2014, 21(5): 315-316.
- [11] 中国有色网. 2014年铝行业十大要[EB/OL]. <http://xianhuo.hexun.com/2014-12-30/171915498.html>.
- [12] Sumio Horiuchi, Masato Kawaguchi, Kazuya Yasuhara. Effectiveness of fly ash slurry as fill material[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, (76): 301-337.
- [13] 吴盼, 张美云, 王建. 粉煤灰在造纸工业中的应用及研究现状[J]. 造纸科学与技术. 2013, 32(4): 61-62.
- [14] 乔铁虎. 粉煤灰作为强补填料的研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学. 2007, 36-44.
- [15] 孙莉莉, 祁元春. 泡沫玻璃的研究进展[J]. 化学工程与装备, 2012(1): 111-113.
- [16] 王玉玲, 梁忠友. 粉煤灰在玻璃工业中的应用[J]. 科技信息, 2007(22): 20.
- [17] PUCHKAOV, IMINKON, STEPANOVAMN. Foam-glass based composite heat-insulating material with a protective-decorative coating on the front surface[J]. Glass and Ceramics, 2009, 66(1): 43-45.
- [18] 田英良, 张磊, 顾振华, 等. 国内外泡沫玻璃发展概况和生产工业[J]. 玻璃与搪瓷, 2010, 38(1): 37-41.
- [19] 张源源, 王志强, 刘宝龙. 以粉煤灰和碎玻璃为主要原料研制泡沫玻璃[J]. 2014, 33(2): 127-130.
- [20] 马新明, 高尔明, 杨青华等. 粉煤灰改良砂姜黑土与玉米生长关系的研究[J]. 河南农业大学学报, 1998, 32(4): 303-307.
- [21] 秦松. 花卉栽培基质配方筛选研究[J]. 贵州农业科学, 2001(4): 38-39.
- [22] 张锦瑞, 王伟之, 郭春丽. 利用粉煤灰生产农肥[J]. 化工矿物与加工, 2000(6): 15-16.
- [23] 张杨帆, 李定龙, 王晋. 我国烟气脱硫技术的发展现状与趋势[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(4): 124-128.
- [24] 唐敏. 火电厂大气污染物排放现状及烟气脱硫脱硝技术[J]. 低碳世界, 2014(23): 107-108.
- [25] 赵毅, 马双忱, 李燕中, 等. 利用粉煤灰吸收剂对烟气脱硫脱氮的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(3): 108-112.

- [26] 沈旦申. 粉煤灰混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1989. 92.
- [27] 李亚峰, 杨辉, 赵红. 粉煤灰处理废水的理论与实践[J]. 工业用水与废水, 1999, 30(3): 1-3.
- [28] 朱静, 李天翔. 粉煤灰改性及其在工业废水中的应用[J]. 贵州化工, 2009, 34(3): 36-39.
- [29] 彭荣华, 陈丽娟, 李晓湘. 改性粉煤灰吸附处理含重金属离子废水的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(1): 48-50.
- [30] 王卓琳, 施钟毅, 李向民. 低品质粉煤灰在结构混凝土中的研究进展[J]. 结构工程师, 2015, 31(3): 176-177.
- [31] 吴元峰, 仪桂云, 刘全润, 等. 粉煤灰综合利用现状[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(6): 100-103.

Current Situation of Comprehensive Utilization of Fly Ash and Analysis of Existing Problems

Zhang Jinshan, Li Yanxin, Cao Yongdan

(Mining Engineering Institute of Inner Mongolia Science and Technology University, Inner Mongolia Engineering Technology Research Center of Coal Safety Mining and Use, Inner Mongolia Autonomous Region Engineering Technology Research Center of Solid Waste Resources Comprehensive Utilization, Inner Mongolia, Baotou, China)

Abstract: As a kind of solid industrial waste which is produced in great amounts every year, it should be a trend to achieve a comprehensive utilization of fly ash and to turn it into something valuable. By discussing the current application status of fly ash on such fields as building materials, fine utilization, agriculture and environmental protection in detail, the paper analysis the problems in its utilization and then gives corresponding reasonable suggestions. In the end, the development of utilization of fly ash in future was prospected.

Keywords: Coal fly ash; Comprehensive utilization; Circular economy; Environmental protection

(上接 17 页)

- [66] 黄可龙. 一种有机废水微电解废渣利用与处置的方法及固定土壤中砷和重金属的方法[P]. 中国: 201010301238. X, 2010-02-04.
- [67] 吴峰, 丁魏, 李进军. 一种三价砷污染土壤的光化学氧化修复方法[P]. 中国: 201310262194. 8, 2013-06-27.
- [68] 李萌, 余红辉, 王浩, 等. 一种砷污染土壤稳定剂及修复污染土壤的方法[P]. 中国: 201210491208. 9, 2012-11-22.
- [69] 栾兆坤, 梁震, 彭先佳, 等. 一种修复砷污染土壤的处理方法[P]. 中国: 201010170746. 9, 2010-05-06.
- [70] 张文辉, 吴竞宇, 元妙新. 一种砷污染土壤的修复方法[P]. 中国: 201410167453. 3, 2014-04-24.
- [71] 张焕祯, 赵慧敏, 赵茜, 等. 一种砷污染土壤的治理方法[P]. 中国: 201010204184. 5, 2010-06-11.
- [72] 雷鸣, 周爽, 彭亮, 等. 一种利用纳米锰氧化物降低稻米中砷含量的方法[P]. 中国: 201410001734. 1, 2014-01-03.

Progress in Treatment of Arsenic Contaminated Soil

Zhou Yongxing, Cao Jian, Tian Zongping, Li Chaoqun, Deng Shengwei, Chen Zheng
(Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha, Hunan, China)

Abstract: Arsenic is a common element in nature, environmental arsenic from arsenic metal ore mining, roasting, smelting, chemical, metallurgical, power, paper, leather and other production process emissions containing arsenic dust, waste water, waste gas and waste residue. In the production process of metallurgical industry, about 30% of the arsenic emitted in water, air and soil in land near by caused serious arsenic contamination. Arsenic contaminated soil has caused great harm to human ecological environment, and has become a global environmental problem. There has been a lot of research on the removal of soil arsenic, the arsenic contaminated soil remediation process mainly include: solidification/stabilization, volatilization roasting, precipitation, extraction, leaching and biological method. In this paper, the processing technology of arsenic contaminated soil at home and abroad is introduced briefly.

Keywords: Arsenic pollution; Treatment; Technology